

Zr₅₇V₃₆Fe₇게터합금의 수소흡수특성에 미치는 분쇄의 영향

박제신[†] · 서창열 · 심건주 · 김원백

한국지질자원연구원 자원환경소재연구부 소재개발연구실

Effects of Ball Milling on the Hydrogen Sorption Properties of Zr₅₇V₃₆Fe₇ Getter Alloy

Je-Shin Park[†], Chang-Youl Suh, Gun-Choo Shim and Won-Baek Kim

Minerals and materials processing Division, Materials Development Group
Korea Institute of Geoscience, Mining and Materials, Taejeon 305-350, South Korea

(2005년 12월 14일 접수, 2006년 1월 31일 최종수정본 접수)

Abstract The effects of milling time in argon and hydrogen atmospheres on the hydrogen sorption speed of a getter alloy, Zr₅₇V₃₆Fe₇, was studied. The hydrogen sorption speed of milled alloys was evaluated at room temperature. In argon, as the oxygen content increased with milling time, the hydrogen sorption speed decreased accordingly. In hydrogen, on the other hand, the oxygen content decreased at first with milling time but started increasing after 5 hrs of milling time. Similar to the case of argon, however, the hydrogen sorption speed changed exactly in the opposite direction with the oxygen content, exhibiting the maximum rate at 5 hrs. These results suggest that in both atmospheres the hydrogen sorption speeds are inversely related with the oxygen contents.

Key words Non-Evaporation Getter(NEG), Hydrogen sorption speed, Surface area, Oxygen content.

1. 서 론

진공게터는 불순기체를 흡착제거함으로써 진공챔버 내에서 진공배기를 하는 물질을 통칭한다. 진공게터는 작동방법에 따라 증발형게터(Evaporable Getter)와 비증발형게터(Non-Evaporable Getter)로 나뉘어진다. 비증발형게터는 증발형게터와는 달리 게터물질 자체가 증발되지 않으며 디바이스의 오염가능성이 작기 때문에 평판디스플레이용 용도가 확장되고 있다.

금속내의 수소거동에 미치는 합금의 조성 및 미세구조의 영향에 대해서 많은 연구가 이루어져 왔으며 주로 이차전지용 수소흡상 합금을 대상으로 수행되었다.¹⁻⁹⁾ 진공게터합금에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았으며 이유 중의 하나는 현재 진공게터 산업이 세계적인 붕괴전체제 하에 있기 때문이다.

비증발형 getter에 사용되는 물질은 주로 Zr계 합금이 사용되는데, 이것은 Zr이 여러 기체들 대한 친화력이 크다는 특성을 지니고 있으며, 특히 고진공영역에서 가장 많이 잔존하는 수소(H₂)에 대한 흡수능이 뛰어나기 때문이다. 하지만 getter에 요구되는 특성은 기체의 흡수특성

뿐만 아니고 고진공영역에서의 활성화온도도 매우 중요한 인자이므로 Zr만을 사용할 경우 활성화 온도를 제어하기 매우 어렵다. 따라서 수소 흡수특성을 지닌 Zr에 고용체 및 금속간 화합물을 형성하는 원소를 첨가하여 합금화를 통하여 활성화 온도를 제어하려는 연구^{10,11)}가 진행되어 왔다. 예를 들어 Zr계 2원합금인 Zr-Al(St 101) 합금은 활성화 온도가 973~1173 K인데, 최근 들어 Zr계 3원계 합금인 Zr₅₇V₃₆Fe₇ 조성인 합금(St707)은 활성화온도가 673~773 K로 낮으며,¹²⁻¹⁹⁾ 거의 모든 활성 기체에 대해 뛰어난 흡수특성을 지니고 있다. 한편 저자들은 Zr-V-Fe게터합금의 합금원소 변화에 따른 활성화온도 및 흡수특성에 관한 연구를 수행해왔다.^{20,21)}

게터가 적용되는 제품들은 점차 구조가 복잡해지고 소형화되고 있기 때문에 게터 특성의 고성능화를 통한 소형화가 필수적이다. 이러한 고성능화의 일환으로서, 결정 미세화를 통하여 흡수속도가 증가한다는 연구결과를 보고하였다.²²⁾ 한편 일반적으로 milling 중에는 분말들은 분쇄와 응집이 동시에 일어나는데, milling 초기는 분쇄가 우선적으로 일어나며 시간이 경과함에 따라서 분쇄와 응집이 동시에 진행된다. 따라서 단시간 milling에서 상대적으로 큰 미표면적을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 또한 분쇄 중의 분위기가 활성 분위기인지 불활성 분위기인지

[†]E-Mail : jspark@kigam.re.kr

Liquid \rightarrow ZrV₂+bcc-Zr의 공정반응(Eutectic Reaction)이 있으며, 1050 K에서 bcc-Zr \rightarrow ZrV₂+hcp-Zr의 공석반응(Eutectoid Reaction)이 있다. 본 실험에 사용한 원료분말은 그림에서 보는 바와 같이 AB₂형 Laves상 및 Hexagonal α -Zr 고용체상으로 구성되어 있으며, AB₂형 Laves상은 Cubic-Zr(V, Fe)₂으로서 본래 Hexagonal-ZrV₂에 Fe가 첨가되면 Cubic으로 변화한다.²⁶⁾ 한편 Fig 2의 불활성 분위기에서 유성 불빛을 이용하여 7시간 정도 milling하면 결정상들이 거의 소멸하여 비정질상으로 전이하며, 약간의 잔여 결정이 존재한다. 한편 Fig. 4의 수소분위기에서 milling하면 Ar분위기와 유사한 분쇄거동을 보이지만, 수소흡수효과로 인하여 특히 α -Zr의 (101)면이 현저히 소멸되는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 3과 Fig. 5는 Zr₅₇V₃₆Fe₇합금분말의 수소분위기 및 Ar분위기 중의 milling시간에 따른 분말 입자의 SEM 관찰 결과를 나타내고 있다. Fig. 3에서 원료분말의 경우

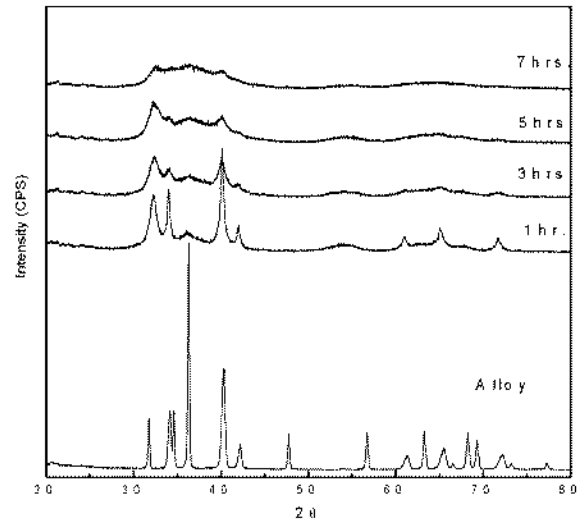


Fig. 4. Changes in the XRD patterns of the Zr₅₇V₃₆Fe₇ alloy with the increasing milling time in H₂ atmosphere.

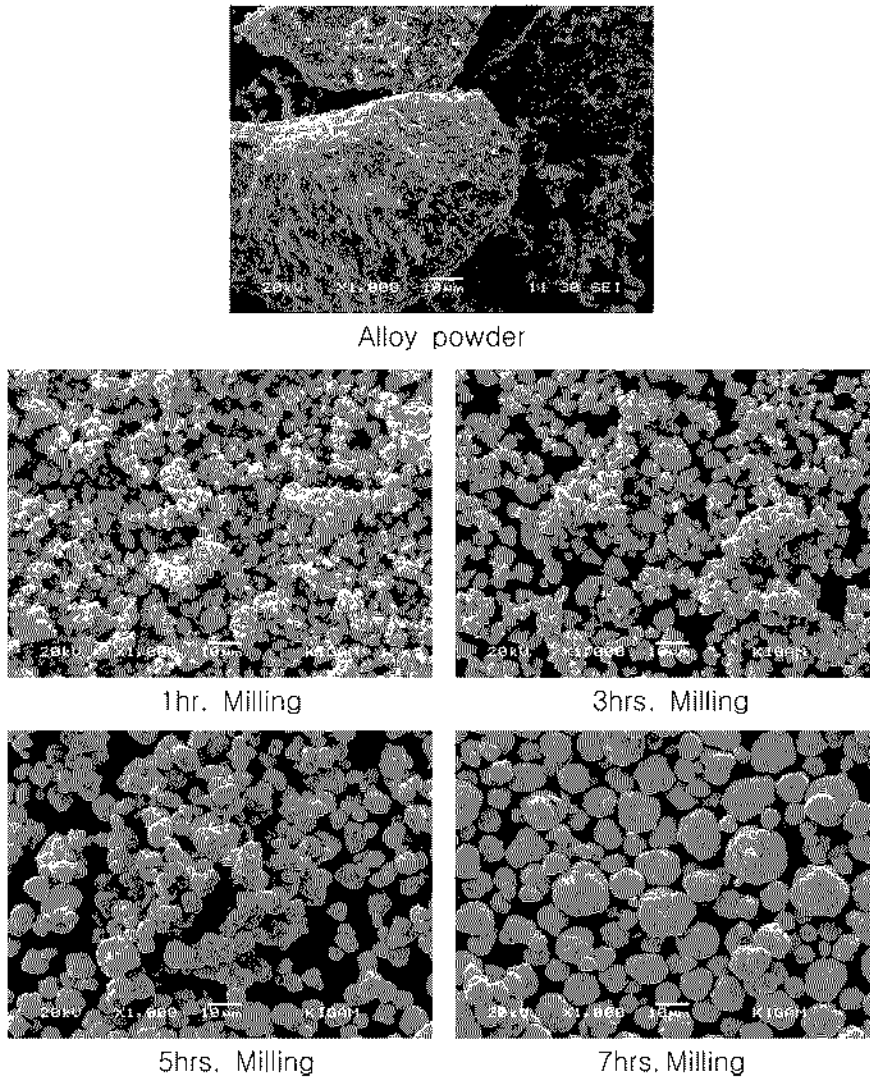


Fig. 3. SEM photographs of the Zr₅₇V₃₆Fe₇ alloy before and after milling in the Ar atmosphere.

입도분포가 매우 넓고, 큰 입자와 미세한 입자들이 불규칙하게 혼합된 형태를 나타내지만, 1시간 milling하면 약 5 μm 이하로 분쇄되며 이후 시간이 경과함에 따라서 응집이 일어나서 7시간 milling하면 응집입자는 구형에 가까운 형태를 나타내게 되는데, 직경이 10~15 μm 정도로 균일한 형태를 지니고 있으며, 이들 입자들은 많은 기공이 존재한다. Fig. 5의 경우 수소분위기에서 1시간 milling하면 약 0.1~0.5 μm로 분쇄되고, 분쇄시간이 증가함에 따라서 응집이 일어나 7시간에서는 입자크기는 약 5 μm 정도까지 커진다. 이들 관찰결과 Ar 분위기보다 환성가스인 수소분위기에서의 분쇄속도가 매우 빠르는데, 이는 수소가 분말에 흡수되어 수소화물을 형성하여 brittle해지기 때문으로 판단된다.

Fig. 6은 milling 시간에 따른 비표면적의 변화를 나타내고 있다. Ar분위기에서 경우 milling 시간 경과에 따라서 비표면적도 증가하는 경향을 나타내고 있는데, Fig. 3의 SEM으로 관찰한 바와 같이 응집입자크기는 커지지만 분쇄는 계속진행 되어 기공이 증가하기 때문인 것으로 추측할 수 있다. 하지만 수소분위기 milling의 경우 시간이 경과함에 따라서 비표면적은 감소하는데 이는 분말 입자가 약 0.1 μm 정도로 분쇄되어 응집하면 응집입자의 기공이 오히려 감소하기 때문인 것으로 추측되며, 이에

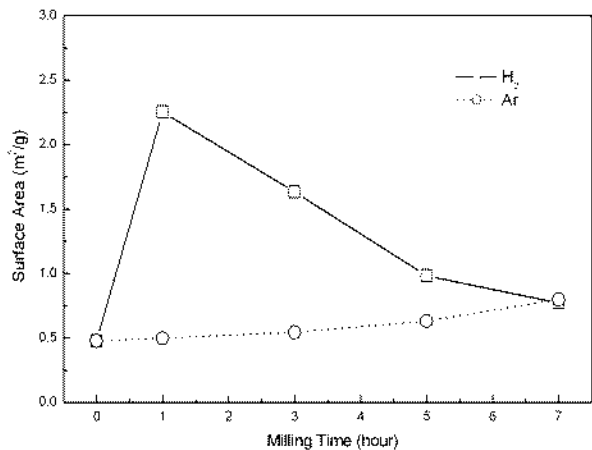


Fig. 6. Changes in the surface area of the Zr₅₇V₃₆Fe₇ alloy with the increasing milling time.

대한 좀 더 심층적인 연구가 필요하다. 한편 수소분위기에서 1시간 milling하면 비표면적은 2.2564 m²/g로 증가하여 7시간이 되면 0.7720 m²/g로 감소한다. Fig. 6의 산소함량과 잘 일치하고 있지만, 수소분위기에서의 7시간 milling의 경우 산소함량이 증가하였는데, 이는 실험과정 중의 산소흡입의 결과로 판단된다.

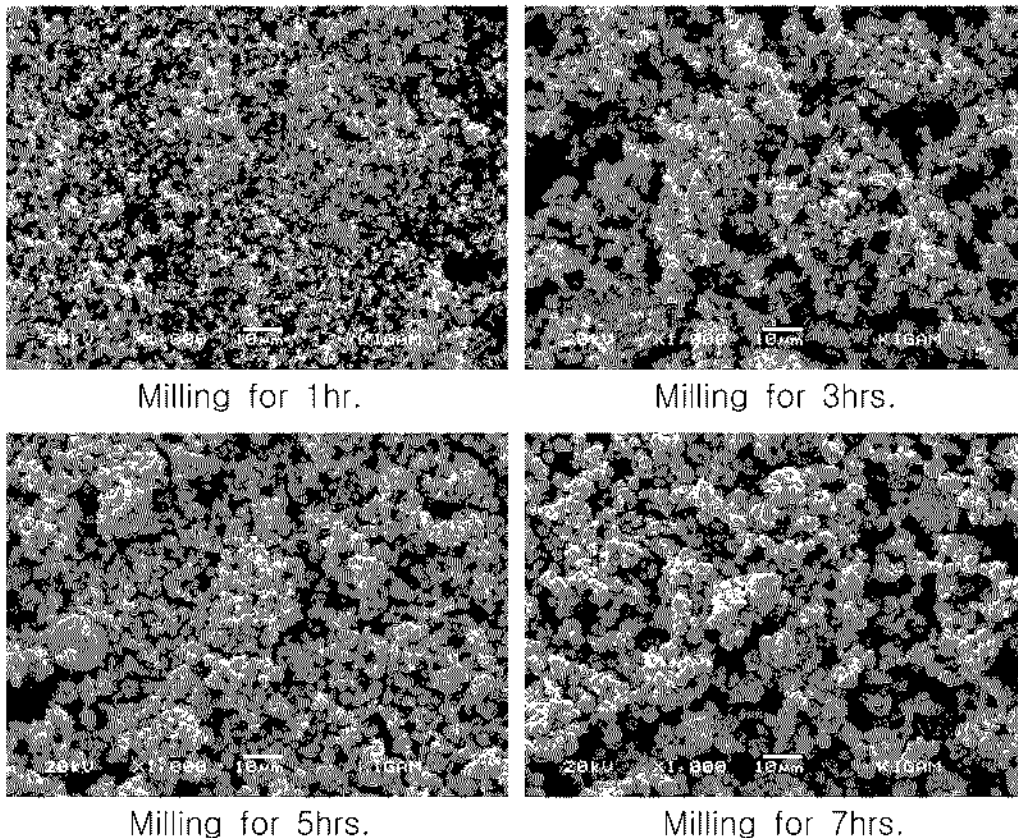


Fig. 5. SEM photographs of the Zr₅₇V₃₆Fe₇ alloy after milling in the H₂ atmosphere.

Fig. 7은 milling시간에 따른 산소함유량 변화를 나타내고 있다. 원료분말은 0.9380 wt%이지만 Ar분위기에서 1시간 milling하면 1.314 wt%로 급격히 증가하는데 이는 milling중 혼입가스에 의한 영향으로 보여지며, 이후 시간이 경과함에 따라서 산소함유량도 증가하여 7시간에서는 1.806 wt%를 나타냈다. 수소분위기중 milling의 경우 1시간에서 1.957 wt%까지 증가하지만 이후 시간이 경과함에 따라서 감소하는 경향을 나타냈다. 한편 5시간의 산소함유량이 1.191 wt%로 가장 적으며 7시간이 되면 1.463 wt%로 증가하였다.

이상의 결과들을 통하여 수소분위기에서 분쇄하는 경우 분쇄효과가 매우 크며 이는 수소흡수에 인한 분말의 취성의 증가에 의한 것으로 생각되며, 비표면적 증가에 따라 산소함유량도 증가하였는데, 이는 milling 중의 혼입이 아닌 시료의 대기노출에 의한 산소흡착 또는 산화물형성이 그 원인이라는 것을 추론할 수 있다. 이러한 산소함유량 및 비표면적은 게터특성에 매우 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. 따라서 이들 분말들의 게터특성인 수소흡수속도를 측정하였다.

본 합금이 동일조성인 상용합금(ST707, SAES사)의 활성화 조건은 723 K, 10분이기 때문에 흡수속도 측정 시 이 조건을 적용하여 활성화 처리하였다. 일반적으로 수소흡수속도에 영향을 미치는 인자로는 표면에서의 수소의 부착계수(sticking coefficient)와 수소의 내부확산속도를 생각할 수 있는데, 게터의 배기속도 또는 흡수속도(Pumping speed:S)는 다음과 같은 식²⁷⁾으로 된다.

$$S_p = ACs \text{ or } S_p/A = Cs \quad (2)$$

여기서 A는 게터소자의 면적, C는 기체분자의 체적유속(volume flux), s는 부착계수(sticking coefficient)이다. 체적유속은 물체의 단위면적, 단위시간당 부딪치는 기체

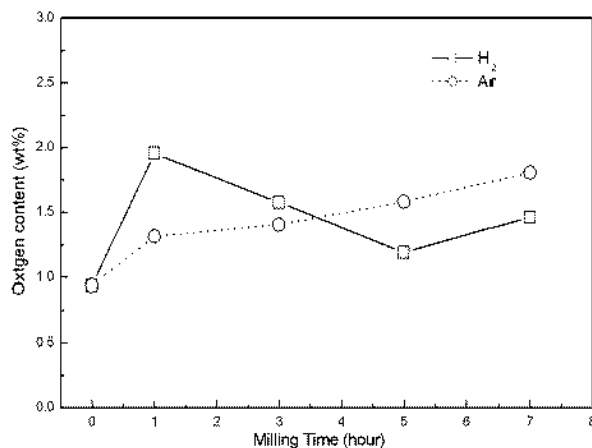


Fig. 7. Changes in the oxygen contents of the $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ alloy with the increasing milling time.

의 체적으로 $V_{av}/4$ 또는 (T: 온도, M: 분자량)으로 구해진다. 따라서 식 (2)에 의하여 부착계수(sticking coefficient)를 알 수 있다. 식 (1)으로부터 얻어진 흡수속도는 게터의 용량단위로 통용되는 분말 압분체 표면적당 흡수속도(pumping speed)로 나타냈다.

Fig. 8은 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터의 원료분말, Ar 분위기에서 milling한 분말들을 723 K에서 10분간 활성화 시킨 후 수소흡수속도를 측정된 결과이다. 흡수량 1×10^{-4} mbar에서의 원료분말은 0.991 liter/sec·cm²를 나타냈으며, milling한 분말들의 수소흡수속도는 약 1.21 liter/sec·cm²로서 원료분말보다 높은 값을 나타냈다. hcp-Zr 결정과 cubic-Zr(V, Fe)₂로 구성되어 있는 본 합금의 게터특성의 발현은 hcp-Zr 결정은 주로 합금원소 중 원자크기가 가장 크고 수소와의 친화력이 크기 때문에 수소를 흡수하여 저장하는 역할을 하며, cubic-Zr(V, Fe)₂ 등의 화합물상은 활성화 온도를 저하시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이러한 활성화 과정은 금속분말 표면의 산소의 내부 확산에 의한 것으로 알려져 있다.^{28,29)} 따라서 이러한 관점에서 생각하면 비정질화가 이루어지기 전의 nano결정립이 형성되는 1시간에서 흡수속도가 가장 높은 값을 나타내는데, 이는 표면 활성화 정도와 입자 내부부의 확산속도를 증가시키기 위한 조건, 즉 입계표면적의 증가, 비정질화 정도 등의 적절한 조화가 이루어졌기 때문으로 생각된다. 다시 말하면 내부확산, 수소흡수용량을 감안하면 비정질단상의 흡수속도가 가장 높아야 하지만 표면의 활성화가 어렵기 때문에 오히려 감소한 것으로 생각된다.

Fig. 9는 수소분위기에서 milling한 분말들의 수소흡수속도를 나타내고 있다. 흡수량 1×10^{-4} mbar에서 1, 3, 7 시간 milling한 분말은 원료분말과 유사한 약 0.9~1.01 liter/sec·cm²의 값을 나타내지만 5시간 milling한 분말은

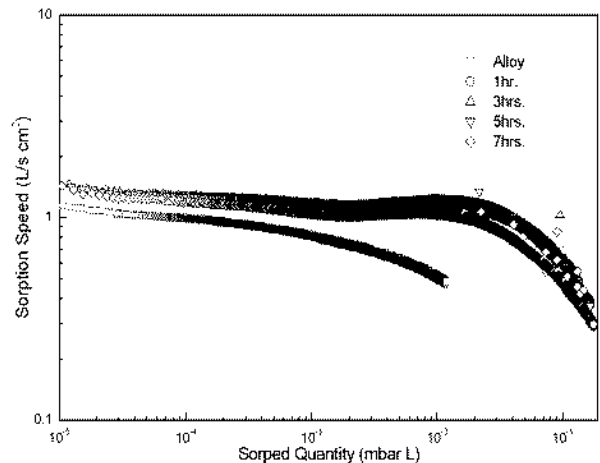


Fig. 8. Changes in the hydrogen sorption speeds of the $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ alloy with the increasing milling time in the Ar atmosphere.

1.551 liter/sec·cm²의 높은 값을 나타냈다. 이는 앞서의 Fig. 6에서 5시간 milling한 분말의 산소함유량이 가장 낮은 것과 관련이 있는 것으로 판단된다. milling 초기의 분쇄가 급속히 진행되어 비표면적이 증가하면 가스와의 접촉면이 증가하여 흡수속도는 상승할 것으로 예상되지만 표면의 산소량에 의해서 영향을 받게 된다. 따라서 비표면적이 증가도 중요하지만 그에 따른 산소량도 매우 중요하다라는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 1×10⁻⁴mbar에서 milling 시간 경과에 따른 각각의 수소흡수속도를 나타낸 것이다. Ar 분위기에서 1시간 milling하면 원료분말보다 흡수속도가 증가하여 시간이 경과함에 따라서 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 비표면적 및 산소함유량의 현저한 증가는 나타나지 않

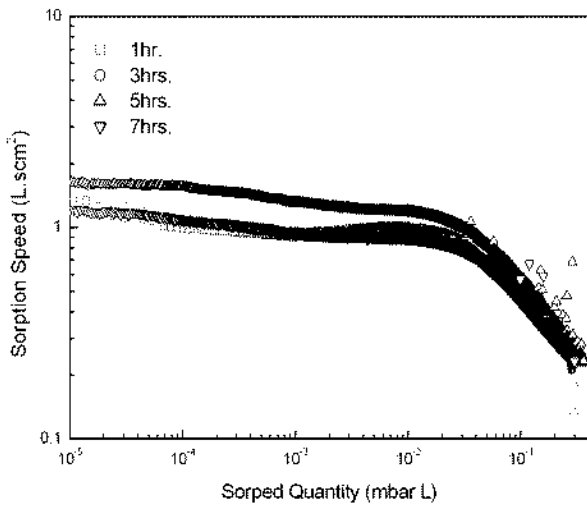


Fig. 9. Relation between the amount of hydrogen sorped and the hydrogen sorption speeds of the Zr₅₇V₃₆Fe₇ alloy at 5 different levels of the milling time.

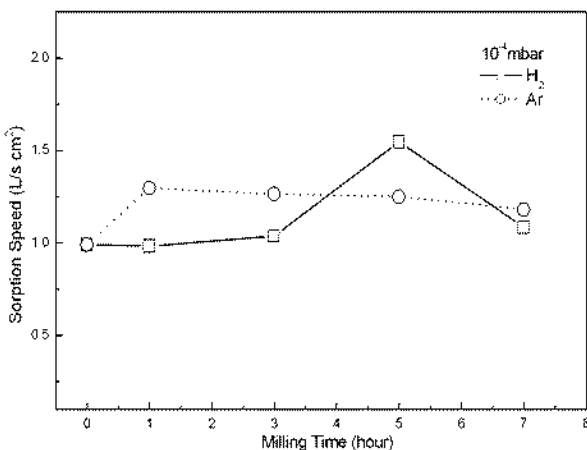


Fig. 10. Changes in the hydrogen sorption speeds of the Zr₅₇V₃₆Fe₇ alloy with the increasing milling time.

았으므로 비정질화로의 구조(structure)변화로 인한 활성화를 저해하는 입자표면의 산소의 안정성이 증가하기 때문으로 이해된다. 반면 수소분위기의 경우 구조변화요소와 함께 표면 산소량에 의해서 크게 영향 받고 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Zr₅₇V₃₆Fe₇합금분말의 Ar 및 H₂ 분위기에서 단시간 milling한 분말의 수소 흡수특성변화를 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다

1) 유정 발밀을 이용하여 7시간 정도 milling하면 결정상들이 거의 소멸하여 비정질상으로 전이하며, 수소분위기에서 milling하면 수소흡수효과로 인하여 특히 α-Zr의 (101)면이 현저히 소멸되는 경향을 나타냈다.

2) 비표면적은 Ar분위기에서는 시간에 따라서 증가하지만, 수소분위기에서는 1시간 milling으로 비표면적이 2.2564 m²/g로 증가하였으나, 시간이 경과함에 따라 감소하여 7시간에서는 0.7720 m²/g을 나타냈다. 산소함유량은 원료분말에서 0.9380 wt%이지만 Ar분위기에서는 milling 시간에 따라서 증가하여 7시간에서는 1.806 wt%를 나타냈으며, 수소분위기에서는 1시간에서 1.957 wt%까지 증가하여 이후에는 감소하여 5시간의 산소함유량이 1.191 wt%로 가장 적었다.

3) Ar 분위기에서 1시간 milling하면 원료분말보다 흡수속도가 증가하여 이후에는 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 산소 및 비표면적변화가 작은 것으로 보아 비정질화로의 구조(structure)변화로 인한 활성화를 저해하는 입자표면의 산소의 안정성이 증가하기 때문으로 생각된다. 한편 수소분위기에서는 구조변화요소와 함께 표면 산소량에 의해서 크게 영향 받고 있다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. K. Singh, A. K. Singh, M. A. Imam and O. N. Srivastava, *Journal of Alloys and Compounds*, **354**, 315 (2003).
2. R. Guo, L.-X. Chen, Y.-Q. Lei, S.-Q. Li, Y.-W. Zeng and Q.-D. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, **358**, 223 (2003).
3. X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia and N. X. Xu, *Journal of Alloys and Compounds*, **372**, 272 (2004).
4. H. Yuan, Y. An, G. Xu and C. Chen, *Materials Chemistry and Physics*, **83**, 340 (2004).
5. X. B. Yu, Z. Wu and N. X. Xu, *Physica B*, **344**, 456 (2004).
6. J.-K. Chang, D.-N. S. Shong and W.-I. Tsai, *Materials Chemistry and Physics*, **83**, 361 (2004).
7. Hongge Pan, Yunfeng Zhu, Mingxia Gao, Yongfeng Liu,

- Rui Li, Yongquan Lei and Qidong Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, **364**, 271 (2004).
8. X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia and N. X. Xu, *Journal of Alloys and Compounds*, **375**, 221 (2004).
 9. Rong Li, Jianmin Wu, Shaoxiang Zhou and Xinlin Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, **363**, 292 (2004).
 10. K. Derbyshire, *Solid State Technol.*, **37**, 55 (1994).
 11. K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**(3), 1341 (1984).
 12. C. Benvenuti and P. Chiggiato, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**(6), 1341 (1996).
 13. B. Ferrario, A. Figini and M. Borghil, *Vacuum*, **35**, 13 (1984).
 14. Surya Parkash Garg, Earl A. Gulbransen and P. Vijendranl, *Vacuum*, **40**, 275 (1990).
 15. C. Benvenuti, *Vacuum*, **44**(5-7), 511 (1993).
 16. H. F. Dylla, J. Cecchi and M. Ulrickson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(3), 1111 (1981).
 17. C. Boffito, B. Ferrario P. Della Porta and L. Rosail, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(3), 1111 (1981).
 18. R. J. Knize, J. L. Cecchi and H. F. Dylla, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 1135 (1982).
 19. K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi, *J. Nuclear Materials*, **128**, 876 (1984).
 20. J. S. Park, D. J. Lee, D. S. Kil and W. B. Kim, *J. the Korean Society for Geosystem Engineering*, **41**(6), 496 (2004).
 21. J. S. Park, C. Y. Suh and W. B. Kim, *Korean J. of Materials Research*, **15**(6), 388 (2005).
 22. J. S. Park, C. Y. Suh and W. B. Kim, *Korean J. of Materials Research*, **15**(12), 802 (2005).
 23. X. G. Li, T. Otahara, S. Takahashi, T. Shoji, H. M. Kimura and A. Inoue, *J. of Alloys and Compounds*, **297**, 303 (2000).
 24. K. Cheistmann, *Surf. Sci. Rep.* 9, 1 (1988).
 25. D. J. Lee, W. Kim, S. R. In, J. Y. Im and K. B. Kim, *J. the Korean Vacuum Society*, **14**(1), 1 (2005).
 26. M. M. Gunter, D. Herein, R. Schumacher, G. Weinberg and R. Schogl, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A16**(6), 3526 (1998).
 27. S. R. In, M. Y. Park and K. S. Jung, *J. the Korean Vacuum Society*, **13**, 47 (2004).
 28. B. Ferrario, *Vacuum*, **47**(4), 363 (1996).
 29. W. V. Lampert, K. D. Rachocki, B. C. Lamartine and T. W. Haas, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**(3), 1121 (1981).